

301658



301658

PATENTE DE INVENCION

Your ref: CGH/MI/1777

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de producción de composiciones de revestimiento pigmentadas".

==.==.==.==.==.==.==

Solicitante: F.W. BERK & COMPANY LIMITED, entidad británica, residente en: Berk House, 8, Baker Street, Londres, W.1., INGLATERRA.

==.==.==.==.==.==.==

Esta invención se relaciona con composiciones de revestimiento que comprenden un vehículo orgánico provisto de un pigmento disperso en el mismo. Tales composiciones de revestimiento incluyen pinturas, lacas y tintas de imprimir.



- En la memoria de patente estadounidense número 2.622.987, se describen composiciones de revestimiento provistas de una base de un vehículo de pintura orgánica con el que ha sido incorporada, como medio de suspensión,
5. una arcilla modificada catiónica derivada de una arcilla que exhibe una sustancial capacidad de cambio básico mediante sustitución del catión normalmente presente en la arcilla con una base denominada de cebolla, que contiene una cadena de carbono con más de 10 átomos de carbono.
 10. La base de cebolla puede contener un átomo pentavalente como en el caso de bases amónicas, fosfónicas, arsónicas y estibónicas, un átomo tetravalente, como en el caso de bases oxónicas, sulfónicas, selenónicas, telurónicas y estanniónicas o un átomo trivalente, como en el caso de una base yodónica.

- Las arcillas catiónicas tienen capacidades de cambio básico muy diferentes. La capacidad de cambio básico se indica generalmente como el número de miliequivalentes de base cambiante que pueden cambiarse por 100
20. gramos de arcilla secada a 105°C. Los valores numéricos varían de 3 a 120 aproximadamente, dependiendo del tipo de arcilla. Sobre la base de estos valores, en la citada memoria estadounidense se han dividido las arcillas en las que tienen una baja capacidad de cambio básico,
 25. es decir, hasta 15 aproximadamente, las de una capacidad media de cambio básico, es decir, por encima de 15 pero por debajo de 40, y las de una elevada capacidad de cambio básico, es decir, de 40 y más. Sin embargo, debe destacarse que ésta es una manera muy empírica de subdivisión.
 - 30.



301658

En la memoria estadounidense se muestra que cuando arcillas que tienen una elevada capacidad de cambio básico, tales como las bentonitas, se modifican mediante tratamiento con una base de cebolla, los resultantes productos modificados, en forma seca y pulverizada, dispersos en un vehículo de pintura orgánica, exhiben un notable efecto tixotrópico. El efecto producido es análogo a la dilatación observada cuando se dispersa una arcilla no modificada en un medio acuoso.

5. resultantes productos modificados, en forma seca y pulverizada, dispersos en un vehículo de pintura orgánica, exhiben un notable efecto tixotrópico. El efecto producido es análogo a la dilatación observada cuando se dispersa una arcilla no modificada en un medio acuoso.
10. La presencia en los productos tratados de cadenas carbonosas que contengan más de 10 átomos de carbono, cambia la naturaleza de estas arcillas de hidrofílica a organofílica; entonces se dilatan en líquidos orgánicos tales como nitrobenzono y dan lugar a dispersiones tixotrópicas. Cuando los productos pulverizados y secos se incorporan en composiciones de revestimiento pigmentadas, tales como pinturas, lacas y tintas de imprimir, se incrementa la viscosidad del resultante medio y se reduce correspondientemente la tendencia de los pigmentos a sedimentarse.
15. Cuando los productos pulverizados y secos se incorporan en composiciones de revestimiento pigmentadas, tales como pinturas, lacas y tintas de imprimir, se incrementa la viscosidad del resultante medio y se reduce correspondientemente la tendencia de los pigmentos a sedimentarse.
20. Sin embargo, un marcado incremento en la viscosidad de tales composiciones de revestimiento pigmentadas no es siempre considerado favorablemente en la industria y la incrementada viscosidad de tales productos ha reaccionado desfavorablemente tras su adopción para determinados fines.

25. Sin embargo, un marcado incremento en la viscosidad de tales composiciones de revestimiento pigmentadas no es siempre considerado favorablemente en la industria y la incrementada viscosidad de tales productos ha reaccionado desfavorablemente tras su adopción para determinados fines.

30. Es un objeto de la presente invención proporcionar composiciones de revestimiento pigmentadas que comprenden un vehículo orgánico al que se ha comunicado un sustancial poder de suspensión de los pigmentos, con



1958

menos incremento de viscosidad que en las composiciones conocidas.

- De acuerdo con la presente invención, se establece una composición de revestimiento pigmentada que
5. comprende un vehículo orgánico que lleva disperso un pigmento y una arcilla modificada catiónica, en una cantidad suficiente para reducir la sedimentación del pigmento, teniendo la arcilla catiónica, inmediatamente antes de la modificación, una capacidad de cambio básico inferior a 50 miliequivalentes por 100 gramos de arcilla
10. secada a 105°C, y habiendo sido reaccionada con una sal de una base que tenga en el catión por lo menos un grupo hidrofóbico orgánico ligado mediante un enlace covalente a un átomo que tenga una valencia de 3 por lo menos, teniendo dicha composición una viscosidad tal que
- 15.

$$\frac{V_A - V_0}{V_B - V_0} < 0.60$$

- donde V_0 es la viscosidad de la composición pigmentada pero exenta de arcilla, V_A es la viscosidad de la composición pigmentada que tiene dispersa en la misma proporción conocida por peso de una arcilla modificada catiónica usada de acuerdo con la invención, y V_B es la viscosidad de la composición pigmentada que lleva dispersa la misma proporción conocida en peso de una arcilla de bentonita modificada catiónica, que ha sido modificada con la misma sal de la misma base en un porcentaje igual a su capacidad de cambio básico, determinándose todas
20. las viscosidades en un viscosímetro Stormer.
- 25.

Esta invención se basa en el descubrimiento



= 5 =

301652

- de que las arcillas modificadas catiónicas derivadas de arcillas de una capacidad inferior de cambio básico respecto a las hasta ahora empleadas en la formulación de composiciones de revestimiento pigmentadas, exhiben un sustancial poder de suspensión sin los acompañantes incrementos notables de viscosidad encontrados con las composiciones conocidas cuando se usan en las mismas proporciones en peso y han sido modificadas en el mismo grado que la arcilla modificada de la composición conocida. Un moderado incremento de viscosidad se produce ordinariamente y puede tolerarse siempre que se comunique al medio al deseado grado de poder suspensor. Las arcillas modificadas catiónicas usadas de acuerdo con la presente invención poseen así un buen poder suspensor, al tiempo que tienen una baja capacidad de gelificación. Esta reducida capacidad de gelificación es muy marcada cuando las arcillas modificadas se comperan con bentonitas similarmente modificadas, que constituyen los ejemplos mejor conocidos de las arcillas de elevado cambio básico. La elevación de viscosidad, cuando se compara con un producto exento de arcilla, es inferior al 60% de la encontrada cuando se emplea la misma proporción en peso de una bentonita que ha sido reaccionada con la misma base y en el mismo grado.
5. Para el presente fin, es preferible usar arcillas modificadas catiónicas derivadas de arcillas de una capacidad media de cambio básico, preferiblemente que tengan una capacidad superior a 15 pero no superior a 35 en su estado nativo. Tales arcillas incluyen atapulgitas, ilitas y sepiolitas. La producción de sepiol
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



301658

tas modificadas catiónicas derivadas de sepiolitas que tienen una capacidad de cambio básico de 20 a 25 mili-equivalentes por 100 gramos de arcilla y un tamaño de partícula inferior a 5 micras, y que han sido reaccionadas con una sal de una base que tenga en el catión por lo menos un radical orgánico ligado por covalencia a un átomo polivalente, se describe en la memoria británica núm. 858.588.

10. Los compuestos con los que se modifican las arcillas son preferiblemente compuestos amónicos, pero pueden emplearse las correspondientes aminas si la arcilla ha sido tratada primero con un ácido para convertirla a la forma hidrogenada. Cuando se usan aminas alifáticas y bases amónicas cuaternarias y sus sales,
15. deberán contener por lo menos un grupo con cadena recta que contenga por lo menos 10 átomos de carbono, tales como un grupo decilo, dodecilo u octadecilo. Cuando se emplean aminas cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas y bases amónicas cuaternarias y sus sales,
20. deberán contener por lo menos un grupo cíclico que tenga por lo menos 6 átomos en el anillo, tal como un grupo cicloexilo, fenilo o piridilo. En lugar de las aminas o compuestos amónicos, pueden emplearse las fosfinas, bases fosfónicas y sus sales, correspondientemente sustituidas; arsinas, bases arsónicas y sus sales; bases estibónicas y sus sales; sales sulfónicas, selenónicas y telurónicas y pironas y sus sales. La producción de tales compuestos es bien conocida y por sí mismo no forma parte de la presente invención.
- 25.
30. Puede emplearse de acuerdo con la invención



301658

- una arcilla modificada preparada a partir de cantidades estequiométricas de arcilla y compuesto de cebolla, pero si se desea puede emplearse un exceso de arcilla o de compuesto de cebolla para producir una arcilla modificada adecuada para su incorporación en la composición de revestimiento pigmentado. Se han obtenido buenos resultados con el empleo de un exceso del 10% aproximadamente en peso de arcilla y puede usarse si se desea un exceso del 20%.
- 5.
10. Las arcillas se convierten a la forma modificada mediante suspensión en agua, separación de todo material que se sedimente y tratamiento de la resultante suspensión acuosa de arcilla con una sal del seleccionado compuesto de cebolla. Debe destacarse que tal suspensión en agua y separación de todo precipitado
15. puede tener efecto sobre la capacidad de cambio básico de la arcilla. La capacidad de cambio básico de una arcilla nativa que es inferior a 40, puede aproximarse a 50 después de tal tratamiento. Como variante, después de la separación de todo material que se sedimente,
20. la arcilla puede tratarse primeramente con un adecuado ácido acuoso para convertirla a la forma hidrogenada y luego con un compuesto básico que forme una sal de cebolla, tal como una amina, arsina o fosfina adecuadamente sustituidas. Como el compuesto resultante es hidrofóbico, floccula fácilmente y se separa, seca y muele luego en el deseado tamaño de partícula.
- 25.
30. El vehículo orgánico de las presentes composiciones puede ser cualquiera de los usados en la producción de composiciones de revestimiento pigmentadas,



- 8 -

301658

- tales como pinturas, lacas y tintas. En general, comprende por lo menos un material orgánico formador de película, y por lo menos un disolvente para el mismo. El material formador de película puede ser uno que con
- 5: tenga uno o más enlaces etilénicamente insaturados, tales como aceites crudos y espesados, una resina alquídica modificada con aceite, preferiblemente de tipo oleoso medio o largo, u otra resina poliestérica insaturada, para el secado del cual es costumbre incluir un
10. secante en la composición, o bien puede ser un material orgánico formador de película que forme ésta tras la evaporación del medio disolvente, tal como un éster o éster celulósico o un polímero de acetato de vinilo. Pueden hallarse presentes materiales plastificadores
15. que pueden ser de carácter monómero o polímero. El material formador de película puede ser un material convertible por calor, tal como una urea de dimetilol o un producto de condensación de la misma de bajo peso molecular, etilenourea de dimetilol, una melamina de
20. polimetilol o un éter de la misma que contenga por lo menos dos grupos metilones reactivos, un producto de condensación conjunta de urea-melamina formaldehído o un producto de condensación de fenol-formaldehído. Otros materiales adecuados incluyen materiales polímeros halogenados, tales como cauchos colorados, prepolímeros resinosos epoxílicos y materiales bituminosos.
- 25.

El pigmento puede ser un material de composición uniforme, tal como dióxido de titanio, sulfuro de cinc, óxido férrico, cromato de plomo, cromato de plomo

30. básico, un azul o verde de ftalocianina de cobre, óxido



301658

5. de antimonio, azul de prusia o negro de carbón, un pigmento extendido tal como carbonato cálcico o sulfato bárrico revestido con dióxido de titanio, o un óxido, hidróxido o sal metálicos, que haya sido complejado con un compuesto orgánico tal como un complejo orgánico de antimonio, cromo o cinc.

Aunque las arcillas modificadas usadas de acuerdo con la presente invención tienen un limitado poder gelificador y solo se dilatan en un grado limitado en presencia de líquidos orgánicos que contengan por lo menos un grupo polarizador, la presencia de tales líquidos no se excluye de las composiciones de la invención. Pueden incluirse por ejemplo a causa de su acción disolvente o plastificadora sobre los ingredientes formadores de película de las composiciones y también para asegurar la obtención del mejor efecto del citado poder gelificador limitado. Tales líquidos pueden contener grupos hidroxilos, etéreos, estéricos o cetónicos, átomos halogenados o enlaces etilénicos. Los preferidos líquidos orgánicos que contienen grupos polarizadores son los líquidos alifáticos y aromáticos que no contienen más de 15 átomos de carbono en la molécula. Incluyen los alcoholes inferiores, tales como metanol, etanol y los propanoles; ésteres inferiores tales como acetatos etílico, butílico y amílico; cetonas tales como acetona, cetona metil-etílica y cetona metil-isobutílica, hidrocarburos polihalogenados, tales como tricloroetilenos y tetracloroetilenos; hidrocarburos aromáticos alquilados, tales como tolueno y los xilenos; e hidrocarburos terpénicos tales como trementina y dipenteno. También se en-

10.

15.

20.

25.

30.



301658

cuentran frecuentemente presentes otros medios disolventes de polaridad menos marcada, tales como un sustitutivo de trementina y espíritu blanco.

- Es pues una característica de las composiciones de la presente invención que las arcillas catiónicas modificadas empleadas en ellas son de tal naturaleza que la presencia de un material polarizador orgánico, tal como un disolvente o plastificador, tiene poco efecto, si es que tiene alguno, sobre la viscosidad de las composiciones de revestimiento. La parte del incremento de viscosidad que se debe a un efecto gelificador asociado a la presencia de moléculas polarizadoras en las composiciones conocidas, falta aquí, habiendo por consiguiente una viscosidad inferior. Cuando se efectúa una comparación directa entre una bentonita catiónica modificada y una atapulgita o sepiolita, todas las cuales han sido modificadas con la misma base y en la misma proporción de su capacidad de cambio básico, el incremento de viscosidad es por lo menos un 40% inferior para la atapulgita o sepiolita modificadas. Este incremento V_I , se determina a partir de la ecuación

$$V_I = \frac{V_A - V_0}{V_B - V_0} < 0.60$$

- en la que V_0 es la viscosidad de la composición de revestimiento pigmentada pero exenta de arcilla, V_A es la viscosidad de la composición pigmentada que dispersa una proporción conocida en peso de una arcilla catiónica modificada, usada de acuerdo con esta invención, y V_B



30,358

- es la viscosidad de la composición pigmentada que lleva dispersa la misma proporción conocida en peso de una arcilla de bentonita catiónica modificada, de elevada capacidad de cambio básico, que ha sido modificada con la
5. misma sal de la misma base en un porcentaje igual de su capacidad de cambio básico. Todas las viscosidades deben determinarse por el mismo método: para este fin debe emplearse un viscosímetro Stormer. Las bentonitas de elevada capacidad de cambio básico son las montmorilonitas
10. tales como de sodio, potasio y litio; éstas tienen unas capacidades de cambio básico superiores a 50, y ordinariamente superiores a 75, miliequivalentes por 100 gramos de arcilla.
15. En la preparación de las composiciones de la presente invención, la arcilla modificada puede molerse con uno o más de los otros ingredientes de la composición de revestimiento en cualquier etapa de la fabricación de la composición. La arcilla se introduce muy convenientemente en mezcla con parte al menos del constitutivo o constitutivos pigmentosos. Así, una parte de una
20. base de pintura o tinta puede molerse con pigmento y arcilla modificada hasta que se obtiene una fina e íntima dispersión concentrada y mezclarse luego la resultante composición con el resto de la base de pintura, en la
25. que puede haberse incorporado primero ingredientes adicionales, tales como plastificadores y disolventes volátiles que han de hallarse presentes en la composición final. Como variante, la arcilla modificada puede molerse en una parte de la composición, por lo demás terminada, hasta dispersarse minuciosamente y resultar de
- 30.

30193



la suficiente finura. La resultante dispersión se mezcla luego con el resto de la composición, por lo demás terminada. Puede emplearse cualquiera de los tipos usuales de molinos en uso para molido de finos y dispersión de pigmentos en vehículos orgánicos, tales como el molino de triple rodillo, molino para coloides o un molino de bolas.

5.

Si ha de hallarse presente un líquido orgánico que contenga por lo menos un grupo polarizador, que no sea al objeto de ejercer una acción disolvente o plastificadora sobre los ingredientes formadores de películas, es deseable que sea previamente mezclado con la arcilla por pulverizado sobre la misma en un dispositivo que exponga constantemente superficies frescas al pulverizado.

10.

15.

En los siguientes ejemplos 1 y 2, se emplearon una pintura resinosa alquídica para capa inferior y un esmalte resinoso alquídico semilustroso. La pintura para la capa inferior se describió como basada en una resina alquídica modificada con aceite largo y secada al aire, producida mediante la condensación de pentaeritritol y anhídrido ftálico modificado mediante porción con aceite de linaza. El esmalte semilustroso se describió como basado en una resina alquídica modificada con aceite medio y secada al aire, producida por condensación de glicerol y ácido ftálico modificado mediante cocción con aceite de soja.

20.

25.

EJEMPLO 1

Preparación de arcillas catiónicas organofílicas modificadas. Se prepararon tres muestras de la

30.



301030

siguiente manera:

5. Muestra 1.- Se molió una muestra de sepiolita cruda en un molino de fino molido Hosokawa de manera que pasase una criba standard británica de 30 mallas; dispersa en agua a una concentración del 10% en peso y luego se pasó a través de un molino coloidal 3 veces para producir un gel espeso. Se diluyó esto a una concentración del 1% en peso, se dejó reposar durante 48 horas, después de lo cual se decantaron los 2/3 superiores del gel y se concentró luego en una centrifugadora Sharples Super a fin de proporcionar una suspensión conteniendo un 2,5% en peso de sólidos.
- 10.

- A 2 litros de la resultante solución se añadieron 6,06 gramos de cloruro dimetil-dioctadecilamónico.
15. Se agitó la mezcla durante 10 minutos, se filtró bajo vacío, se lavó, se volvió a filtrar y se secó. La resultante masa fué pulverizada de manera que pasase una criba standard de 100 mallas.

20. Muestra 2.- Se preparó una suspensión de sepiolita al 2,5% como en la muestra 1. A 2 litros de esta suspensión se añadieron 5,39 gramos de cloruro dimetil-dioctadecilamónico y se elaboró la resultante mezcla como en la muestra 1.

25. Muestra 3.- Se preparó una suspensión de sepiolita al 2,5% como en la muestra 1. A 2 litros de esta suspensión se añadieron 6,82 gramos de cloruro dimetil-dioctadecilamónico y se elaboró la resultante mezcla como en la muestra 1.

30. La capacidad de cambio básico de la suspensión acuosa de sepiolita era de 22,5 miliequivalentes por 100



301658

gramos (valor medio) determinada por adsorción de iones amónicos seguida de destilación.

Estas muestras se incorporaron en una pintura alquídica para capa inferior y un esmalte alquídico se-

- 5. milustroso, con y sin líquido orgánico conteniendo un grupo polarizante y se examinaron las resultantes composiciones en cuanto a sedimentación de pigmento y viscosidad. También se llevaron a cabo experimentos de control usando la capa inferior y el esmalte sin aditivos
- 10. y también con la adición de "Bentone" 34 (montmorilonita dimetil-dioctadecil-amónica), un ejemplo de una arcilla de bentonita catiónica organofílica modificada, preparada a partir de una arcilla de bentonita de una capacidad de cambio básico superior a 50 miliequivalentes por 100 gramos de arcilla.
- 15.

Para la evaluación de las muestras, se adoptó una modificación del método de ensayo de A.S.T.M. D-869-49, parte 4, que permitió la evaluación de la sinéresis cuando no hubo sedimentación de pigmento. A tal fin, se probó la pintura mediante una espátula de 6 pulgadas de longitud y una pulgada de anchura. Los productos fueron valorados como sigue:

Valoración	Descripción de la condición de la pintura
10	Perfecta suspensión. Ningún cambio respecto a las condiciones originales de la pintura.
25.	
9	Perfecta suspensión. Alguna separación de medio.
8	Una sensación definida de sedimentación y un ligero depósito adherido a la espátula.
30.	Ninguna resistencia notable a un movimien-



301058

- | <u>Valoración</u> | <u>Descripción de la condición de la pintura</u> |
|-------------------|--|
| | to lateral de la espátula. |
| 5. | 6 Masa definida de pigmento sedimentado. La espátula cae a través de la masa hasta el fondo del recipiente bajo su propio peso. Definida resistencia al movimiento lateral de la espátula. Pueden separarse porciones coherentes de masa de la espátula. |
| 10. | 4 La espátula no cae hasta el fondo del recipiente bajo su propio peso. Dificultad en mover la espátula a través de la masa lateralmente y una ligera resistencia de canto. La pintura puede mezclarse de nuevo fácilmente a un estado homogéneo. |
| 15. | 2 Cuando se ha forzado la espátula a través de la capa sedimentada, es muy difícil de moverla lateralmente. Definida resistencia al movimiento de canto de la espátula. La pintura puede mezclarse de nuevo a un estado homogéneo. |
| 20. | 0 Masa muy firme que no puede reincorporarse con el líquido para formar una pintura suave mediante agitación manual. Los resultados obtenidos fueron los siguientes: |
| 25. | <u>1. Determinaciones sobre la sedimentación del pigmento.</u> |
| | 1. Esmalte alquídico semilustroso. |



301658

Almacenado a 49°C - muestras de una pinta.

Tiempo dias	ADITIVO		
	Ninguno (control)	0,5% muestra 1	0,50% muestra 1 0,16% metanol
3	8	9	9
5	6	8	8
10	3	7-8	8

2. Pintura alquídica para capa inferior.

Almacenada a 49°C - muestras de un 1/4 de pinta

Tiempo dias	ADITIVO				
	Ninguno (control)	05% "Bentone" 34 +0,16% metanol	05% mues tra 1	05% mues tra 2	05% mues tra 3
5	2	10	5	5	5
10	1	10	3	4	3
18	0	10	1	1	1

Almacenada a temperatura ambiente - muestras de una pinta

Tiempo dias	ADITIVO				
	Ninguno (control)	05% "Bentone" 34 +0,16% metanol	05% mues tra 1	05% mues tra 2	05% mues tra 3
5	6	10	7	7	7
9	3	10	5	4	4
18	1	10	4	3	3

2. Determinación de la viscosidad.

Todas las viscosidades se expresan en gramos

Stormer.

1. Esmalte alquídico semilustroso.



Almacenado a 49°C - muestras de una pinta

Viscosidad	ADITIVO		
	Ninguno (control)	0,5 % muestra 1	0,5% muestra 1 0,16% metanol
Inicial	144	146	144
Después de 42 días	146	153	131

2. Pintura alquídica para capa inferior.

Almacenada a temperatura ambiente - muestras de 1 pinta

Viscosidad	ADITIVO				
	Ninguno	05% "Bentone" 34 +0,16% metanol	05% mues tra 1	05% mues tra 2	05% mues tra 3
Inicial	172	262	205	192	195
Después de 49 días	168	280	204	190	192

Se verá que en el caso del esmalte de base resinosa alquídica semilustroso, se obtuvieron resultados muy buenos tanto mediante la adición de la arcilla catiónica modificada solamente como mediante la edición de la arcilla y una pequeña proporción de un líquido orgánico conteniendo un grupo polarizado, concretamente metanol. El pigmento permaneció totalmente suspendido, incluso bajo condiciones tropicales de almacenamiento (49°C) y la viscosidad no fué más elevada que la de material similar al que no se habían hecho ningunas ediciones. La presencia de metanol no tuvo ningún efecto apreciable sobre la sedimentación del pigmento.

En el caso de la pintura para capa inferior basada en resina alquídica, que es un material muy densamente pigmentado, los resultados no son tan buenos



301658

como los obtenidos con el mismo peso de "Bentone" 34 y una pequeña proporción de metanol, pero son notablemente mejores que los obtenidos en ausencia de un aditivo: el incremento de viscosidad es solo del 13% aproximadamente,

5. mente, en tanto que con "Bentone" 34 es superior al 50%.

Los valores de \sqrt{I} , calculados de la manera expuesta anteriormente, son de 0,36, 0,22 y 0,26 respectivamente, para las muestras, 1, 2 y 3, usando las viscosidades iniciales en todos los casos.

10.

EJEMPLO 2

Se produjo una suspensión acuosa al 2,34% de atapulgita de la misma manera que la suspensión de sepiolita usada en el ejemplo 1, empleando atapulgita cruda en lugar de sepiolita cruda.

15.

A 4 litros de la resultante suspensión se añadieron 29 gramos de cloruro dimetil-dioctadecil-amónico a 60°C. El producto fué agitado, filtrado lentamente, secado a 60-65°C y pulverizado de manera que pasase una criba standard británica de 100 mallas. La cantidad del cloruro usada correspondió al 90% aproximadamente de la determinada capacidad de cambio básico de la arcilla.

20.

Se incorporaron muestras de la resultante arcilla catiónica en las dos composiciones de revestimiento usadas en el ejemplo 1. Se obtuvieron los siguientes resultados:

25.

1.- Determinaciones sobre sedimentación de pigmento.



301658

i) Esmalte alquídico semilustroso almacenado a 49°C. Muestras de una pinta.

Tiempo días	ADITIVO				
	Ninguno (control)	0,5% atapulgita modificada	0,5% atapulgita modificada + 0,16% metanol	0,5% "Bentone" 34	0,5% "Bentone" 34 + 0,16% metanol
3	8	9	9	-	-
5	6	8	8	-	-
7	4	6	6	8	8 - 9
21	0	3	3 - 4	6	7

ii) Pintura alquídica para capa inferior almacenada a 49°C, muestras de 1/4 de pinta.

Tiempo días	ADITIVO	
	Ninguno (control)	0,5% atapulgita modificada
5	2	4
10	1	2
18	0	1

Almacenada a temperatura ambiente, muestras de 1 pinta.

Tiempo días	ADITIVO	
	Ninguno (control)	0,5% atapulgita modificada
5	6	8
9	3	6
18	1	5

2. Viscosidad.

Todas las viscosidades se expresan en gramos

Stormer.



301658

i) Esmalte alquídico semilustroso, muestras de una pinta a 23°C.

Viscosidad	ADITIVO				
	Ninguno	0,5% atapulgita modificada	0,5% atapulgita modificada + 0,16% metanol	0,5% "Bentone" 34	0,5% "Bentone" 34 + 0,16% metanol
Inicial	115	125	126	138	160

\sqrt{I} basado en B. 34 = 0,43

\sqrt{I} basado en B. 34 + metanol = 0,22.

No hubo ningún cambio apreciable en estos valores después de almacenar durante 42 días.

5. ii) Pintura alquídica para capa inferior. Almacenada a temperatura ambiente. Muestras de una pinta.

Viscosidad	ADITIVO	
	Ninguno (control)	0,5% atapulgita modificada
Inicial	172	207
después de 49 días	168	200

10. Como anteriormente se indica, la presencia de un líquido polarizador orgánico (metanol) establece muy poca diferencia con las composiciones de la invención. La viscosidad es superior con "Bentone" 34 como único aditivo y muchísimo más elevada cuando se halla presente también una pequeña cantidad de metanol. Se produce un grado ligeramente mayor de sedimentación con la atapulgita modificada que con la "Bentone", pero esto puede vencerse en la práctica mediante el uso de un peso ligeramente mayor de la primera, por ejemplo del 0,7%.

15. Los siguientes ejemplos ilustran el uso de las



301658

arcillas modificadas en composiciones de revestimiento basadas en materiales formadores de película distintos a las resinas alquídicas.

EJEMPLO 3

- 5. Se produjo un esmalte de cloruro de acetato de vinilo-cloruro de vinilo, de la siguiente formulación:

Partes en peso

	Vynylite VAGH (un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo)	17
10.	Tolueno	25
	Cetona metil-isobutílica	42
	Fosfato de tritolilo	1,7
	Dióxido de titanio	14,3
		<u>100,0</u>

- 15. Se efectuaron las siguientes determinaciones en muestras de una pinta:

	ADITIVO					
	Ninguno	1% AM	1% SM	1% B. 38	1% B 38 + 0,16% metanol	1%B.27
Viscosidad inicial a 23°C	138	144	172	202	202	224
Suspensión pigmento después 21 días a 49°C	5	7	7	10	10	10

AM = Atapulgita modificada
 SM = Sepiolita modificada
 B.38 = "Bentone" 38 (hectorita dimetil-dioctadecil-amónica)
 B.27 = "Bentone" 27 (derivado orgánico de una arcilla zeolítica)



301658

- \checkmark_I de AM basado en B.38 como $\checkmark_B = 0,19$
- \checkmark_I de AM basado en B.27 como $\checkmark_B = 0,14$
- \checkmark_I de SM basado en B.38 como $\checkmark_B = 0,53$
- \checkmark_I de SM basado en B.27 como $\checkmark_B = 0,4$

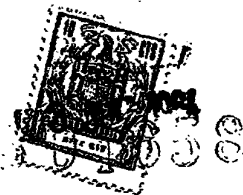
- 5. Se observará que una adición de una atapulgita modificada produjo una viscosidad inferior que una adición igual en peso de una sepiolita modificada, a pesar de que las atapulgitas tienen una capacidad de cambio básico superior a la de las sepiolitas. Las hectoritas usadas para comparación tienen una capacidad de cambio básico de 90 por lo menos antes de la modificación. La adición de metanol no establece diferencia alguna con las cifras determinadas para la B.38. Esto se debe a la presencia de la cetona y fosfato, los cuales son líquidos fuertemente polarizantes.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 4

Se produjo un imprimador "auto-atacable" con la siguiente composición:

	<u>Partes en peso</u>
20. Disolvente orgánico (99,5% de espíritu metilado industrial y 0,5% de benceno)	32,60
Cetona metil-etílica	34,50
Resina de butiral polivinílica (Butvar B.76)	8,62
25. Tetroxicromato de cinc	11,50
Resina de baquelita R.17620 (resina termofraguable fenólica)	7,97
Dicalite SA 3 (relleno de sílice de diatomeas)	4,80
30.	100,00

Se efectuaron las siguientes determinaciones sobre muestras de una pinta a 23°C.



1. Determinaciones sobre sedimentación de pigmento.

Tiempo días	ADITIVO	
	Ninguno	% atapulgita modificada
18	6	8
90	4	7
150	2	4

2. Determinaciones de viscosidades.

Viscosidad	Aditivo	
	Ninguno	1% atapulgita modificada
<u>Inicial</u> Gramos Stormer	211	235
Brookfield - 0.5 r.p.m.	800	1120
1 r.p.m.	800	1120
2.5 r.p.m.	830	1050
5 r.p.m.	848	1088
10 r.p.m.	848	1072
20 r.p.m.	844	1060

Viscosidad	Aditivo	
	Ninguno	1% atapulgita modificada
Después de 7 días Gramos Stormer	∞	∞
Brookfield - 0.5 r.p.m.	880	1200
1 r.p.m.	920	1200
2.5 r.p.m.	940	1220
5 r.p.m.	920	1200
10 r.p.m.	920	1180
20 r.p.m.	920	1160

∞ No medido

La atapulgita modificada empleada se preparó como se describe en el ejemplo 2. Esta composición contiene una gran cantidad de dos disolventes polarizantes, concretamente espíritu metilado y cetona metil-etílica, no siendo posible ninguna comparación con una composición



3

- 24 -

3013

similar exenta de tales disolventes. Claramente, la atapulgita redujo la sedimentación de pigmento, con solo un moderado cambio de viscosidad. Se determinaron algunas viscosidades Brookfield en este caso a efectos comparativos.

EJEMPLO 5

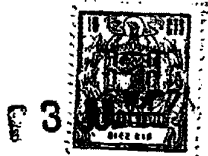
Se produjo una pintura a base de caucho clorado de la siguiente composición:

	<u>Partes en peso</u>
10. Silico-cromato de plomo básico	26,6
Fosfato de plomo dibásico	1,8
"Cereclor" 54 (hidrocarburo parafínico clorado)	7,4
"Paraplex" G.62 (resina alquídica)	1,0
15. Espiritu blanco	10,3
Mezcla de disolventes aromáticos, punto ebullición 165-208°C	33,-
Lecitina de soja	0,5
"Alloprene" R.20 (caucho clorado)	14,6
20. Aceite de linaza hervido	4,8
	100,0

Se efectuaron las siguientes determinaciones sobre muestras de una pinza.

	ADITIVO		
	Ninguno (control)	0,9% atapulgita modificada	0,9% B.38 + 0,3% metanol
Viscosidad inicial a 23°C	156	180	210
Suspensión pigmento después 28 días a 49°C	0	8	9

$$\sqrt{I} = 0,44$$



301658

La atapulgita modificada se preparó como se describe en el ejemplo 2. El uso de un 0,9% en peso de la atapulgita modificada produce claramente una buena suspensión de pigmento acoplada con una viscosidad muy inferior que la obtenida en presencia de la hectorita modificada (cuya hectorita es una arcilla bentonítica).

EJEMPLO 6

Se produjo un esmalte de urea-formaldehído para estufas, de la siguiente composición:

	<u>Partes en peso</u>
10. Dióxido de titanio:	20
Baritina	20
"Beckosol" 1307 (resina alquídica de aceite corto)	47,2
15. "Uformite" F.200E (resina de urea - formaldehído)	4,3
Disolvente de petróleo de punto de ebullición entre 161 y 179°C	8,5
	100,0

20. Se efectuaron las siguientes determinaciones sobre muestras de una pinta:

	ADITIVO		
	Ninguno (control)	0,7% atapulgita modificada	0,7% B. 38 + 0,23% metanol
Viscosidad inicial a 23°C	176	199	243
Viscosidad después 75 días a 23°C	555	480	635
Suspensión pigmento después 30 días 49°C	2	9	9

$$\sqrt{I} = 0.34$$



La atapulgita modificada se preparó como se describe en el ejemplo 2. El uso del 0,7% en peso de este material produjo una suspensión de pigmento igual al obtenible con una bentonita modificada usando el mismo peso de aditivo, mientras que el incremento de viscosidad fué muy inferior al obtenible con la hectorita modificada. La elevación de viscosidad en presencia de la atapulgita modificada fué de hecho inferior a la del control.

EJEMPLO 7

10. Se produjo una pintura para imprimir que tenía una base de un precondensado de resina epoxílica, de la siguiente composición:

	<u>Partes en peso</u>
Sílico-cromato de plomo básico	56,6
15. "Epikote" 1001 (resina epoxílica preparada a partir de epíclorohidrina y compuesto polihidroxílico)	15,6
2-butoxi-etanol	2,8
Alcohol diacetónico	5,7
20. Mezcla de disolventes hidrocarburos de punto de ebullición de 153-193°C	5,7
2-etoxi-etanol	13,6
	100,0

25. Se efectuaron las siguientes determinaciones sobre muestras de una pinta:

	ADITIVO		
	Ninguno	1% sepiolita modificada	1% B. 27
Viscosidad inicial a 23°C	152	181	226
Suspensión pigmento después 28 días a 49°C	0	6	8

$\sqrt{I} = 0,39$



301658

5. La sepiolita modificada se produjo como se describe en el ejemplo 1. Como la composición contiene 3 líquidos orgánicos polarizantes; no es posible ninguna comparación con una composición exenta de ellos. El uso del 1% en peso de sepiolita modificada produce claramente una buena suspensión de pigmento, así como una viscosidad muy inferior a la obtenida en presencia de un peso igual de arcilla zeolítica modificada.

EJEMPLO 8

10. Se produjo una pintura bituminosa de la siguiente composición:

	<u>Partes en peso</u>
"Mexaphalate" H 80/90	40
Espíritu blanco	40
15. Micafine P	20
	100

Se efectuaron las siguientes determinaciones sobre muestras de una pinta:

	ADITIVO		
	Ninguno	1% sepiolita modificada	1% B. 34
Viscosidad inicial a 23°C	110	147	190
Suspensión pigmento después 28 días a 49°C	0	6	9

$$V_I = 0,46$$

B. 34 = Montmorilonita dimetil-dioctadecil-amónica.

La sepiolita modificada se produjo como se describe en el ejemplo 1. En este caso, es posible una comparación directa con una montmorilonita modificada



en ausencia de un líquido polarizante. Se asegura una suspensión satisfactoria del pigmento micáceo con un incremento mucho menor de viscosidad que el obtenido con la montmorilonita modificada.

5.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra, con fecha 3 de julio de 1963, nº 26427/63, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE COMPOSICIONES DE REVESTIMIENTO PIGMENTADAS"; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1ª.- Procedimiento de producción de composiciones de revestimiento pigmentadas, caracterizado por comprender la dispersión de (a) un pigmento y (b) una arcilla modificada catiónica en un vehículo orgánico, teniendo la arcilla catiónica, inmediatamente antes de la modificación; una capacidad de cambio básico inferior a 50 miliequivalentes por 100 gramos de arcilla, habiendo sido reaccionada con una sal de una base que tenga en el catión por lo menos un grupo hidrofóbico orgánico enlazado por una unión covalente a un átomo que tenga una valencia de tres por lo menos, siendo la cantidad de dicha

30.



301658

arcilla suficiente para reducir la sedimentación del citado pigmento en la composición terminada y de tal manera que la composición terminada tenga una viscosidad de acuerdo con la ecuación

$$\frac{\sqrt{V_A} - \sqrt{V_0}}{\sqrt{V_B} - \sqrt{V_0}} < 0.60$$

5. en la que $\sqrt{V_0}$ es la viscosidad de la composición pigmentada pero exenta de arcilla, $\sqrt{V_A}$ es la viscosidad de la composición pigmentada que tiene dispersa una proporción conocida en peso de una arcilla catiónica modificada usada de acuerdo con la invención, y $\sqrt{V_B}$ es la viscosidad
10. de la composición pigmentada, que tiene dispersa la misma proporción conocida en peso de una arcilla de bentonita catiónica modificada, que ha sido modificada con la misma sal de la misma base en un porcentaje igual a su capacidad de cambio básico, siendo determinadas todas las viscosidades en un viscosímetro Stormer.
- 15.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la arcilla modificada catiónica se dispersa en dicho vehículo en tal proporción que la composición terminada contenga por lo menos un 0,5%, pero no más del

20. 3,0%, en peso, de la arcilla modificada.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que la arcilla modificada catiónica se dispersa en dicho vehículo en una proporción tal que la composición terminada contenga por lo menos un 0,5%, pero

25. no más del 2,0%, en peso, de la arcilla modificada.

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las an-



301658

teriores reivindicaciones, en el que la proporción de dicha arcilla modificada es tal que la composición terminada tenga una viscosidad de acuerdo con la ecuación:

$$\frac{\sqrt{A} - \sqrt{O}}{\sqrt{B} - \sqrt{O}} = 0.50$$

5a.- "Procedimiento de producción de composiciones de revestimiento pigmentadas"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara.

13 JUL 1934

Madrid,

F. W. BARK & COMPANY LIMITED.-

J. SOMELEROS Y MODER